

Válasz Császár Attila egyetemi tanár bírálatára

Köszönöm szépen Császár Attila professzor úrnak a dolgozatom átnézését, elismerő szavait, valamint gondolatébresztő kérdéseit, megjegyzéseit. Teljes mértékben elfogadom az összefoglalóval, az egyes fejezetek részletezettségével, a dolgozatban szereplő néhány megállapítás szubjektív jellegével, valamint az elméleti kémiai összefoglalóval kapcsolatban tett kritikai észrevételeit.

A dolgozat írásakor úgy tűnt nekem, hogy talán átláthatóbb a Pt-katalizált hidroformilezéses rész kettébontva, mivel a szubsztituenshatással foglalkozó fejezet egy része, mely az acetoxi-csoport Hammett-konstansának meghatározásával foglalkozik, kicsit már távol áll magától a hidroformilezéstől. Azonban így utólag visszatekintve, tényleg talán szerencsésebb lett volna ezeket a fejezeteket összevonni. Módszerfejlesztéssel kapcsolatos eredményeket még nem tudok felmutatni, legfeljebb olyan saját számítógépes programokat, amik kifejezetten a kutatócsoporton belüli munka elősegítésére készültek. Ilyen például az a vektoros molekula-grafika program, amivel a dolgozat ábráinak egy jelentős része készült. Reményeim szerint ezek egyszer kiegészülnek olyan mértékben, hogy már lehet a munka ezen részét módszerfejlesztésnek is nevezni.

Az elméleti kémiai összefoglalóval valóban az volt eredetileg a célom, hogy a csoportban dolgozó hallgatóknak oda tudjam azt adni a módszerekbe történő bevezetést megcélzó egyfajta segédanyagként. Némi idő elteltével visszaolvasva azt a fejezetet osztom Bírálómm aggódalmát az anyag pontatlanságával kapcsolatban. Elfogadván a fejezettel kapcsolatos kritikákat, néhány itt felvetődő kérdésre az alábbiakban válaszolok.

Kérdés: Az N mennyiség, néha döntve, néha nem, legalább három különböző értelmet nyer.

Válasz: Valóban kissé zavaró, hogy a legtöbb esetben az elektronszámot jelöltem N -nel, azonban N az NOCV-fejezetben a bázisfüggvények számát jelöli, az elektronlokalizációs függvényeknél pedig az ELF medence átlagos populációját.

Kérdés: Nem tudom, mi az a „diagonizálás” (11. o.).

Válasz: Rendesen megfogalmazva a mátrix diagonalizálása. Mentségemre szóljon, hogy a

matematikai szakirodalomban is gyakran találkozunk a pongyola írásmóddal.

Kérdés: Szinte teljes mértékben hiányoznak ebben a fejezetben a hivatkozások, bár maga a dolgozat 472 hivatkozást tartalmaz, ehhez képest az elmaradó 30-40 hivatkozás már nem hosszabbította volna meg a dolgozatot feleslegesen, de egy tájékozódni kívánó hallgató nagy hasznát vette volna.

Válasz: Ehhez a fejezethez lehetett volna ugyan még további hivatkozásokat is felsorolni (különösen az NBO módszert taglaló részben), de a 21-66 hivatkozások ide tartoznak.

Kérdés: Ugyanígy megkérdezhetném, hogy mi a valódi különbség $\Gamma^{(N)}$, $\Gamma^{(p)}$, Γ_{jk} és az utoljára bevezetett, de nem definiált Γ operátor között?

Válasz: A Γ általában itt sűrűségmátrixot jelölt. $\Gamma^{(N)}$ az N -elektronos sűrűségmátrix, $\Gamma^{(p)}$ a p -edrendű redukált sűrűségmátrix, Γ_{jk} pedig az elsőrendű redukált sűrűségoperátort reprezentáló sűrűségmátrix elemeit jelenti, atomorbitál bázison.

Kérdés: A színek hordoznak valami jelentést a 2.3 ábrán?

Válasz: Nem, mindegyik ugyanúgy a Laplace-eloszlás burkolófelületeit jelenti a Lewis-bázis, a Lewis-sav és a töltésátviteli komplex esetében.

Kérdés: Miért beszél gyakran sajátvektorról és nem sajátfüggvényről a szerző?

Válasz: Mivel itt a Fermi-lyukat atomorbitál bázison leíró mátrix sajátérték-egyenletének a megoldásairól van szó, ezért kézenfekvőbbnek találtam a sajátvektor fogalmat. Természetesen, ezek a sajátvektorok egyben sajátfüggvények is.

Kérdés: Miért keveredik többször a magyar és az angol elnevezés (pl. „elstat” a 2.36 egyenletben, „prep” a promóciós energiára ugyanitt).

Válasz: Az ETS-NOCV módszernek még nem alakult ki a magyar nyelvű irodalma, így itt jobb ötlet hiányában megőriztem az eredeti írásmódot.

A bírálóban feltett további kérdésekre az alábbi válaszokat adom.

Kérdés: A további, az értekezés érdemi részét képező fejezetek kapcsán általános kérdésem,

hogy miért nem szerepel soha a számított energiakülönbségek kapcsán valamiféle bizonytalanság becslés? Meggyőződésem, és ezt gondolom a kísérleti kollégák is megerősítik, hogy enélkül egyetlen számadatnak sincs valódi értelme. A 31. oldalon például szerepel egy 0,5 kcal mol⁻¹-es energiakülönbség. Vajon ennek mekkora a bizonytalansága? Néha utal a szerző arra, hogy köszönőviszonyban sem lévő eredményeket kapott különböző DFT funkcionálok alkalmazásával. Mi ekkor ez elmélet válasza az adott „probléma” kapcsán? Szabad-e válogatni a valamilyen szempontból „legjobb” eredményt adó funkcionálok között? Nem kellene-e vegyíteni az egyedi WFT és DFT eredményeket, hogy megbízható, bizonytalansággal rendelkező számadatokkal segíthessük a kísérleteket?

Válasz: Valóban ez a célunk, és azoknál a rendszereknél, ahol nem kell multireferenciás karakterrel számolni, ott a jövőben nagy reményeket fűzünk a lokalizált csatolt klaszter számításokhoz. Különösen fontos ez a nagy térkitöltésű ligandumokat tartalmazó komplexek esetében, ahol az empirikus diszperzió-korrekciónál túlbecsüli a gyenge kölcsönhatásokat, de a diszperziós hatásokat tartalmazó Minnesota-funkcionálok segítségével sem lehet minden esetben reprodukálni a kísérleti értékeket.

A bizonytalansági becslés megadása általánosságban gondot jelent, mivel az erősen függ a vizsgált rendszertől. Tesztszámításokat a hidroformilezés entalpiájára végeztünk LNO-CCSD(T)/aug-cc-pVQZ//B97-D3/def2-TZVP szinten. Szubsztrátumtól és funkcionáltól függően a DFT funkcionálokra $\pm 0,5 - \pm 8,4$ kcal/mol eltérést kaptunk. Reakcióentalpia számítására a B97-D3 funkcionált találtuk legjobbnak, itt a hiba a legtöbb esetben 2 kcal/mol-on belül volt. A dolgozatban szereplő reakciók közül így a sztirol hidroformilezését a PBE/PBE funkcionál 5,3 kcal/mol-lal alábecsülte, míg a propilén esetében a B3LYP a reakcióentalpiát 2,2 kcal/mol-lal túlbecsülte (az eltérések mindkét esetben a lineáris reakcióútvonalra vonatkoznak). Érdekes még kitérni arra is, hogy a termodinamikai jellemzők számítása is hibát hordoz magában, nem is beszélve a szolvatációs hatások becslésének bizonytalanságáról. Ez is az oka annak, hogy az elméleti módszerek kiválasztásánál, amennyire lehetett, próbáltunk támaszkodni a rendelkezésre álló kísérleti adatokra.

Kérdés: Ha jól tudom, a Co₂(CO)₈-alapú katalízis helyett a Pd-alapú katalízis protokollok általánosabb utat biztosítanak ketén vegyületek szintéziséhez. Mit gondol erről a szerző,

ezek számításos vizsgálatára miért nem kerített sort, a vonatkozó eredmények miért nem szerepelnek az értekezésben (a 3. fejezetben csak Co és Ni komplexek szerepelnek)?

Válasz: A palládium-komplexek alkalmazására mi is gondoltunk, azonban még mielőtt elkezdtünk volna kísérleti, illetve számításos munkát végezni a Pd-katalizált diazokarbonilezés területén, Wang és munkatársai publikálták a Pd(0)-komplexek segítségével kapott eredményeiket. Többféle diazovegyület és nukleofil reakciójával állítottak elő különféle keténeket és a reakciómechanizmusokat számításos úton is igazolták.^[1,2] A katalizátorok aktivitása ugyan kisebb volt, mint a kobalttartalmú rendszereké, azonban itt imin jelenlétében dominó reakció helyett tandem katalízis zajlott le (azaz a keletkező ketén nem lépett ki a fém koordinációs övezetéből), így a ligandumokon keresztül elvileg jobban szabályozható a szelektivitás. A fenti eredmények valóban megértek volna egy pár mondatos ismertetést a dolgozatban.

Kérdés: A 26. oldalon szereplő, a $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \rightarrow \text{Co}_2(\text{CO})_7 + \text{CO}$ reakció kapcsán megadott számadatok pontosságáról megtudhatnánk valamit? A „nullponti energiakorrekció” mit jelent? Talán a zérusponti rezgések hatását? Ha igen, milyen közelítésben és ez mennyire lehet adekvát jelen esetben és általában? A kissé lejjebb megjelenő szöveg kapcsán kérdezem, hogy az mit jelent, hogy a „szabadentalpia ... meghaladja a disszociált állapotét”?

Válasz: Itt a mondat arra vonatkozott, hogy az etil-diazoacetát koordinációja a dikobalt-heptakarbonilhoz egy endergonikus lépés, melynél a szabadentalpia-változás $\Delta G = +2,4$ kcal/mol. A CO disszociáció pontosságával kapcsolatban elmondható, hogy méréseinkhez viszonyítva a számítások némileg alulbecsülték a disszociációs szabadentalpiát; a különbség itt 2,0 kcal/mol volt. A zéruspontenergia hatását csak azért emeltem ki itt külön, mert azt csak a kezdeti és a disszociált állapotnál lehet figyelembe venni, a potenciálenergia-felület egyes pontjain nem.

Kérdés: A 3. fejezet nagyszámú ábráján visszatérő motívum a „reakciókoordináta”. Ezek minden esetben egyediek? Mekkora a bizonytalansága az itt szereplő „G” értékeknek? Mi „G” jelentése és itt nem inkább különbségekről lenne szó?

Válasz: A 3. fejezetben sajnálatos módon egy valódi reakciókoordináta sem szerepel, az összes ilyen felirattal szereplő ábra valójában szabadentalpiaprofil. Valóban különbségekről

van szó, talán helyesebb lett volna a G_{rel} jelölés, ahogy az a 3.34 és 3.35 ábrákon szerepel. Az értékek bizonytalansága valószínűleg a kobalttartalmú rendszereknél nagyobb: tekintve, hogy a kísérleti eredményekhez képest a CO-disszociáció számított szabadentalpiája 2,0 kcal/mol eltérést mutatott, így feltételezem, hogy a reakció egyes részlépéseihez tartozó szabadentalpiagátak becsült hibája is ezen az értéken belül marad. Valószínűleg jobb a helyzet a Ni-katalizált diazokarbonilezésnél, mivel ott a $\text{Ni}(\text{CO})_4 \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_3 + \text{CO}$ tesztreakció kísérleti úton meghatározott szabadentalpiájával^[3] a számításaink igen jó egyezést mutattak.

Kérdés: Mi a jelentősége a 3.6 ábrának (26. o.)? A disszociációs energia becslésén kívül hordoz bármiféle információt? Mennyire hihető egy egy-determináns közelítéssel számolt disszociációs görbe (általában és konkrétan)? Hogyan kapta meg a disszociációs energiából a valamit reprezentáló (a 2. fejezetben ΔG molekulák szabadentalpiáját jelölte, ld. 2.43 egyenlet) ΔG (helyesen leírva ΔG) értéket?

Válasz: Mivel a DFT módszereket általában méretkonzisztensnek szokták tartani, ezért a disszociációs energia és szabadentalpia becsléséhez elég lett volna a $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \rightarrow \text{Co}_2(\text{CO})_7 + \text{CO}$ reakció szabadentalpiáját kiszámítani a kiindulási komplex és a termékek szabadentalpiáiból. A 3.6. ábra azt hivatott illusztrálni, hogy a PES görbe szigorúan monoton nő, azaz a CO ligandum disszociációja várhatóan átmeneti állapot nélkül megy végbe. Nem ez volt a helyzet a karbénhidas $\text{Co}_2(\text{CO})_7(\mu\text{-CHCOOEt})$ komplexnél, ahol a CO-kilépés átmeneti állapoton keresztül zajlott le.

A DFT módszerek ugyan valóban egydetermináns módszerek, azonban az elektronkorrelációt implicit módon magukba foglalják. Így is léphetnek fel problémák a 4. periódusba tartozó átmenetifémeknél. A szakirodalomban ennek okaként leginkább azt szokták kiemelni, hogy a $3d$ pályák túlságosan kis méretűek, így módon nehezebben hibridizálódnak a $4s$ pályákkal. Ennél is problémásabb a rosszabb átfedés a ligandum pályáival, és az ennek köszönhető közeli-degenerációs jelenségek.^[4] Az ilyen rendszereknél hangsúlyos lehet a sztatikus korreláció, ami azt vonhatja maga után, hogy a WFT módszerek közül csak a multireferenciás módszerek képesek az ilyen rendszereket kezelni.^[5,6] A DFT módszerek viszont egydetermináns jellegük ellenére igen gyakran pontosak az ilyen esetekben is.^[7] Ismereteseek azért olyan példák is, mint a $\text{Co}(\text{acac})_2$, melynél a különböző DFT módszerek más és más konformációt

és spinállapotot találtak alapállapotnak, és a kérdést csak CASPT2 számításokkal lehetett tisztázni.^[8] A $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ multireferenciás számításánál leküzdhetetlen problémának találtam a viszontkoordinációban résztvevő pályák erős delokalizációját, mely a gyakorlatban 72 olyan természetes pályát jelentett, melynek a betöltöttsége 0,02 és 1,98 közé esik, és az aktív tér növelésével egy idő után konvergenciaproblémába ütköztem. A tetrakarbonil-kobalt gyökre viszont sikerült a megfelelő aktív teret létrehozni és a $\cdot\text{Co}(\text{CO})_4 \rightarrow \cdot\text{Co}(\text{CO})_3 + \text{CO}$ reakcióra NEVPT2^[9](9,9)/def2-TZVP//CASSCF(9,9)/def2-TZVP szinten kapott reakcióenergia csak 0,3 kcal/mol-lal volt nagyobb a B3LYP funkcionállal kapott értéknél.

Kérdés: Ismét az általánosság felé vivő kérdésem, hogy sikerült-e valami újabb katalizátort tervezni a nagyszámú számítás segítségével, vagy bármilyen értelemben túlmenni az elvégzett kísérletek értelmezésén? Ha igen, jó lett volna ezeket az érdemi eredményeket feltüntetni az egyes fejezetekben, akár azok legvégén.

Válasz: Itt talán a 9.3 fejezetben bemutatott példát lehetne megemlíteni. A korábbi közleményünk alapján (*Dalton Trans.* 2017, 15789.) a tapasztalatunk az volt, hogy a Pd atomon a nagyobb elektronsűrűség növeli a jódbenzollal történő oxidatív addíció sebességét. A jódaromás imidoilezésénél a trifenilfoszfin, mint ligandum hatástalannak bizonyult, továbbá ismertek olyan kapcsolási reakciók, amik jó konverzióval csak nagy kelátszögű difoszfinek jelenlétében mennek végbe.^[10] A számítások segítségével arra az eredményre jutottunk, hogy a palládiumon a parciális negatív töltés növekszik, ha növeljük a kelátszöget; végül ezen ismeretek alapján jutottunk el a katalitikusan végül aktív Pd-dppf és Pd-xantphos rendszerekhez (ez az S27 közlemény volt, ahol sajnos sikerült a dolgozatban a saját nevemet hibásan feltüntetni).

Kérdés: Fontosnak tartottam volna annak diszkutálását, hogy mennyire hihető el az elektronszerkezet-számítás eredményei a diazokarbonilezés kapcsán vizsgált „fluxionális rendszerek” esetében. Lehet jól vizsgálni ezt a viselkedést a statikus elektronszerkezet-számítási technológia segítségével? Van valódi értelme a pontcsoport szimmetria használatának ezen esetekben?

Válasz: A fő problémát abban látom, hogy a statikus számításoknál fennáll az a veszély,

hogy a kapott eredmények a kutató saját preconcepcióját tükrözik vissza, a preconcepcióktól eltérő mechanizmusokat legfeljebb szerencsével lehet ily módon megtalálni. Természetesen, kellő alaposággal és kémiai intuícióval fel lehet térképezni a fluxionális viselkedést; ehhez gyakran a spektroszkópiai eredmények is segítséget adnak. A pontcsoport szimmetria itt elsősorban az egyes izomerek elnevezésénél nyújt segítséget. A $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ izomerjei közül a D_{2d} és D_{3d} szerkezeteket spektroszkópiailag is kimutatták,^[11] a C_{2v} pedig a kristályos formában is jól ismert kéthidas szerkezet.

Kérdés: A 4. fejezetben a kumulált kettőskötésű ligandumok a következők: CO_2 , COS és CS_2 . Itt „klasszikus” szerkezetanalízist találunk bizonyos $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2$ -tartalmú modellvegyületek esetében. Az egyedi állításokon túlmenően milyen általános tanulságokkal szolgáltak az elméleti kémiai számítások?

Válasz: A legfőbb általános tanulságunk az volt, hogy a karbonil-szulfid a koordinációs sajátságait tekintve sokkal közelebb áll a szén-diszulfidhoz, mint a szén-monoxidhoz. A másik fontosabb megállapítás, amit kiemelnék, az a szén-dioxidnak a palládiumhoz és platinához történő gyenge koordinációs hajlandósága, ami hátrányt jelenthet a $\text{Pd}(0)$ és $\text{Pt}(0)$ komplexek CO_2 -aktiválás terén várható alkalmasságát tekintve.

Kérdés: Az 5-7. fejezetekben találhatjuk a talán legvilágosabban megfogalmazott új eredményeket. Egy gyors nyelvészkedő kérdés: az „inzerció” helyett nem lehetett volna beékelődéses reakciókról beszélni? Egy másik apróság, hogy miért folyamodott a szerző az ódivatú MP4(SDQ) módszerrel történő számításokhoz? Ez a technika 30 évvel ezelőtt tűnt népszerűnek, furcsa modern környezetben látni alkalmazását.

Válasz: A magyarázat kissé földhözragadt: a közlemény eredeti verziójánál még csak DFT számításokról volt szó, azonban az egyik bíráló ragaszkodott az MP2,3,4, valamint a spin komponensekkel skálázott MP2,3 módszerek teszteléséhez, irodalmi előzményekre hivatkozva. Ezek közül az MP4(SDQ) eljárás volt képes arra, hogy még kis mértékben javítson a számított szelektivitásokon, így ezek az eredmények kerültek be a közleménybe, és a dolgozatba is. Megjegyezném, hogy általános esetben (tetszőleges difoszfínoknál) már nem javasolnám ezt a módszert; itt reményeink szerint a lokális csatolt klaszter módszerek segítségével tudjuk elérni

a kívánt pontosságot. Az „inzerció” helyett valóban előnyösebb a „beékelődés” szó használata, bár az előbbi is valamennyire teret nyert a magyar szakirodalomban.

Kérdés: Ezekben a fejezetekben sok ábrán van feltüntetve valamilyen „reakciókoordináta”.

Itt nem igazából stacionárius pontok sematikus ábrázolása történik? Meg tudná fogalmazni az esetek többségében, hogy mi a folytonos reakciókoordináta, ami feltüntetésre került?

Válasz: Az 5.9 ábrán helyes a reakciókoordináta kifejezés, az 5.7 esetében nem annyira. A folytonos reakciókoordináta a belső reakciókoordináta számítások (IRC) eredménye, mely az az út, amit a részecske a két minimumot összekötő nyeregpontra keresztül, a potenciális energia gradiense mentén megtesz.

Kérdés: A Pt/Sn rendszerekre vonatkozó szubsztituens-hatás vizsgálatok számomra keveredett az elmélet és a kísérlet szerepe. Volt szerepe az elméletnek a kísérletek tervezésében?

Válasz: Itt elsősorban a kísérleti tapasztalatokra próbáltunk magyarázatot adni a számítási kémia segítségével.

Kérdés: A 144. oldalon hogyan kell érteni azt az állítást, hogy a „komplexek jó lineáris korrelációt adnak a kísérleti Tolman-féle elektronikus paraméterekkel”?

Válasz: Kicsit pongyola volt a megfogalmazásom: a mondat helyesen: A komplexek CO vegyértékrezgése jó lineáris korrelációt adnak a kísérleti Tolman-féle elektronikus paraméterekkel.

Végezetül még egyszer szeretném megköszönni Császár Attila professzor úrnak értékes és alapos bírálatát, valamint személyesen is nagyon köszönöm támogatását az „MTA doktora” cím odaítélését illetően. Remélem, hogy a felvetődő kérdéseket sikerült elfogadható módon megválaszolni.

Pécs, 2020. augusztus 9.

Kégl Tamás

tudományos főmunkatárs

Hivatkozások

- [1] Zhang, Z.; Liu, Y.; Ling, L.; Li, Y.; Dong, Y.; Gong, M.; Zhao, X.; Zhang, Y.; Wang, J. Pd-catalyzed carbonylation of diazo compounds at atmospheric pressure: a catalytic approach to ketenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4330–4341.
- [2] Zhang, Z.; Zhang, Y.; Wang, J. Carbonylation of metal carbene with carbon monoxide: Generation of ketene. *ACS Catal.* **2011**, *1*, 1621–1630.
- [3] Stevens, A. E.; Feigerle, C.; Lineberger, W. Laser photoelectron spectrometry of $\text{Ni}(\text{CO})_n^-$, $n=1-3$. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5026–5031.
- [4] Blomberg, M. R.; Siegbahn, P. E.; Svensson, M. Comparisons of results from parametrized configuration interaction (PCI-80) and from hybrid density functional theory with experiments for first row transition metal compounds. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9546–9554.
- [5] Schmidt, M. W.; Gordon, M. S. The construction and interpretation of MCSCF wavefunctions. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *49*, 233–266.
- [6] Truhlar, D. G. Valence bond theory for chemical dynamics. *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 73–86.
- [7] Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 10757–10816.
- [8] Radon, M.; Srebro, M.; Broclawik, E. Conformational stability and spin states of cobalt(II)acetylacetonate: CASPT2 and DFT study. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 1237–1244.
- [9] Guo, Y.; Sivalingam, K.; Valeev, E. F.; Neese, F. SparseMaps—A systematic infrastructure for reduced-scaling electronic structure methods. III. Linear-scaling multireference domain-based pair natural orbital N-electron valence perturbation theory. *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 094111.
- [10] Miloserdov, F. M.; McMullin, C. L.; Belmonte, M. M.; Benet-Buchholz, J.; Bakhmutov, V. I.; Macgregor, S. A.; Grushin, V. V. The Challenge of Palladium-Catalyzed Aromatic Azidocarbonylation: From Mechanistic and Catalyst Deactivation Studies to a Highly Efficient Process. *Organometallics* **2014**, *33*, 736–752.
- [11] Sweany, R. L.; Brown, T. L. Infrared spectra of matrix-isolated dicobalt octacarbonyl. Evidence for the third isomer. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 415–421.